

PENGARUH KATALIS BASA (NaOH) PADA TAHAP REAKSI TRANSESTERIFIKASI TERHADAP KUALITAS BIOFUEL DARI MINYAK TEPUNG IKAN SARDIN

Diah Probo Ningtyas, Siti Ari Budhiyanti, dan Latif Sahubawa

Jurusan Perikanan Fakultas Pertanian UGM

Email: Latifsahubawa2004@yahoo.com

ABSTRACT

Biofuel is an alternative diesel engine fuel is produced from oils/fats of plants and animals (including the fisheries industry waste) through the esterification and transesterifikasi reactions. A transesterification is reaction to form esters and glycerol from triglycerin (fat/oil) and bioalcohol (methanol or ethanol). Transesterification is an equilibrium reaction so that the presence of a catalyst can accelerate the achievement of a state of equilibrium. Process of the transesterification reaction of sardine flour oil waste with NaOH as base catalyst in producing biofuels was conducted. The research purpose has studied the influence of NaOH concentration in transesterification process and examine its effect on the quality of biofuels production, conversion, and physic quality. The variables that analysed was the effect of NaOH concentration as catalyst (0.5%, 1.0%, 1.5%, and 2.0% from amount of oil and methanol) in the transesterification reaction step. The result showed that the increasing NaOH concentration (0.5 - 1.5%), enhanced the biofuel conversion (%). The highest conversion of biofuels was achieved by using 1.50% NaOH (w/w) with 45.34% biofuels conversion. The major component in the biofuels was methyl palmitate (20.31%). ASTM analysis data also supported that the biofuel product was in agreement with automotive diesel fuel specification.

Keywords: Catalyst, Transesterification Reaction, Biofuels, Quality, Wastes of Fisheries Industry

ABSTRAK

Biofuel merupakan bahan bakar mesin disel alternatif yang diproduksi dari minyak/lemak tumbuhan dan hewan (termasuk limbah industri perikanan) melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Transesterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester dan gliserol dari trigliserin (lemak/minyak) dengan bio-alkohol (methanol atau ethanol). Transesterifikasi merupakan tipe reaksi kesetimbangan (reversibel), di mana penambahan katalis NaOH (katalis kimia) dapat mempercepat tercapainya keadaan kesetimbangan tersebut. Tujuan penelitian adalah mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH dalam reaksi transesterifikasi terhadap konversi (rendemen), kualitas kimia (komposisi asam lemak), serta kualitas fisik biofuel. Faktor yang dianalisis sebagai sumber perlakuan adalah pengaruh konsentrasi katalis NaOH (0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0% dari berat total minyak dan metanol) pada tahap reaksi transesterifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan penggunaan konsentrasi katalis NaOH (0,5 - 1,5%), mampu menghasilkan rendemen biofuel (%) yang makin besar. Konversi biofuel terbesar diperoleh pada konsentrasi NaOH 1,5% (b/b), yaitu 45,34%. Jenis asam lemak pembentukan biofuel yang terdapat dalam jumlah besar adalah metil palmitat (20,31%). Berdasarkan hasil analisis ASTM, biofuel yang dihasilkan memenuhi kualifikasi jenis bahan bakar diesel.

Kata Kunci: Katalis, Reaksi Transesterifikasi, Biofuel, Mutu, Limbah Industri Perikanan

PENGANTAR

Konsumsi energi nasional sampai tahun 2005 masih didominasi BBM (minyak bumi) yaitu sebesar 58%. Pemakaian BBM skala nasional yang sangat besar tidak sebanding dengan potensi dan cadangan yang dimiliki. Cadangan minyak bumi Indonesia hanya cukup untuk kebutuhan selama 20 tahun, dengan asumsi tingkat eksploitasi sama dengan tahun 2006 (produksi 310 juta barel) (Anonim, 2008). Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional dikeluarkan untuk mengatasi permasalahan sumber energi nasional. Di dalam peraturan ini, ditetapkan sasaran kondisi energi nasional yang harus dipenuhi pada tahun 2025 yaitu gas 30%, batu bara 32%, minyak bumi 20%, BBN 5%, dan lain-lain 7%. Hal yang menarik dari regulasi ini adalah munculnya energi baru dan terbarukan dalam jumlah relatif signifikan, seperti bahan bakar nabati (BBN) di mana biofuel termasuk di dalamnya. Menurut Direktorat Jenderal Energi dan Sumber Daya Mineral, total kebutuhan biofuel nasional mencapai 4.120.000 kiloliter/tahun, sedangkan kemampuan produksi biofuel pada tahun 2006 hanya sebesar 110.000 kiloliter/tahun (Irawan, 2006).

Biofuel merupakan senyawa alkil-ester hasil proses esterifikasi/transesterifikasi minyak nabati/lemak hewani. Biofuel memiliki sifat fisik yang sama dengan minyak solar sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif kendaraan bermesin diesel. Hal ini telah dibuktikan pertama kali oleh Rudolph Diesel (1900) pada mesin diesel dengan bahan bakar minyak kacang, dan pada tahun 1980 mesin traktor pertanian dengan bahan bakar minyak bunga matahari oleh Bruwer dan kawan-kawan tahun 1980 (Yulianti, 2002).

Minyak nabati merupakan salah satu jenis bahan baku yang banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku pengolahan biofuel, umumnya berasal dari minyak jarak dan kelapa sawit. Pengembangan industri biofuel

oleh pemerintah dan swasta dimulai sejak tahun 2006 sampai 2008 telah berjumlah 11 unit dengan kapasitas terpasang sebesar 26 ribu ton pertahun (Anonim, 2008). Penelitian dan pengembangan mutu produk biofuel semakin banyak dilakukan dengan pilihan berbagai bahan baku alternatif, baik dari minyak/lemak tumbuhan maupun hewan sebagai upaya mencegah kompetisi pemanfaatan bahan baku. Pengolahan biofuel dengan bahan baku lemak sapi (Yusufa, 2008) dan minyak lele dumbo (Balabuana, 2009), menjadi sumber referensi penting tentang potensi dan pemanfaatan limbah minyak hewani. Salah satu sumber bahan baku potensial biofuel adalah limbah minyak ikan dari pabrik pengolahan tepung ikan sardin. Limbah industri perikanan (kepala, ekor, sisik, dan isi perut) dari hasil pengolahan ikan sardin kaleng sebanyak 6 ton yang diolah menjadi tepung ikan dapat menghasilkan 400 liter minyak, di mana setiap 20 liter minyak dijual dengan harga Rp 300.000 (Rp 1.500/liter).

Pada proses pengolahan biofuel, umumnya digunakan bahan kimia (katalis) pada tahap reaksi esterifikasi dan transesterifikasi untuk mempercepat pembentukan metil ester, guna menghasilkan rendemen dalam jumlah besar dengan mutu yang baik. Pengolahan lemak sapi menjadi biofuel telah diteliti oleh Yusufa (2008) dengan menggunakan jenis katalis basa (NaOH) konsentrasi 1,0% dari berat total lemak yang dicairkan dalam metanol pada suhu 70°C selama 2 jam dengan rasio perbandingan mol methanol dan minyak lemak sapi 6:1 dalam sistem refluks. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan katalis NaOH 1,0% pada kondisi tersebut mampu mengkonversi metil ester (biofuel) sebanyak 55,32%. Selain itu, pengolahan biofuel dari minyak ikan lele dumbo (hasil ekstraksi daging) dengan katalis NaOH memiliki konversi metil ester 10,33% dengan rasio perbandingan mol metanol dan minyak ikan 6:1 (Balabuana, 2009).

Pengolahan biofuel menggunakan metode esterifikasi dan transesterifikasi, yaitu reaksi trigliserida dalam minyak nabati atau hewani dengan media alkohol dan katalis basa/asam, kemudian menghasilkan ester asam lemak yang memiliki rantai pendek dan gliserol sebagai produk samping. Ester asam lemak (biofuel) adalah produk potensial pengganti bahan bakar minyak diesel. Berdasarkan hasil-hasil penelitian tersebut, penting dilakukan kajian dan penelitian tentang potensi ekonomi dan pemanfaatan limbah minyak tepung ikan sardin sebagai bahan baku alternatif pengolahan biofuel. Tujuannya mempelajari pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada tahap reaksi transesterifikasi terhadap konversi, karakteristik kimia (komposisi kimia asam lemak penyusun biofuel), serta sifat fisik biofuel limbah minyak tepung ikan sardin.

Bahan baku utama adalah limbah minyak tepung ikan sardin yang diperoleh dari PT. Maya Food Industri, Pekalongan. Bahan kimia yang digunakan yaitu metanol (teknis), asam sulfat (H_2SO_4), NaOH (teknis), aquades, Na_2SO_4 anhidrat, dan aseton. Penelitian menggunakan sistem refluks agar seluruh bahan dapat dioptimalkan penggunaannya pada skala laboratorium.

Pertama, Preparasi Bahan Baku (limbah minyak tepung ikan sardin), yaitu Pemanasan untuk menghilangkan kandungan air; Penyimpanan selama seminggu untuk pengendapan kotoran dan lemak; dan Uji FFA minyak ikan dengan metode titrasi (Sudarmadji dkk, 1997). *Kedua*, Reaksi Esterifikasi yaitu Reaksi esterifikasi dilakukan dengan perlakuan perbandingan mol minyak tepung ikan sardin dan mol metanol 1:6 dengan penambahan asam sulfat 1% (dihitung dari berat total minyak tepung ikan dan metanol) pada suhu $70^{\circ}C$ selama 2 jam dalam sistem refluks (Destiana dkk, 2007); Dinginkan

larutan hasil reaksi, Proses pemisahan antara minyak, kotoran (*impurities*), dan lemak; dan Minyak dimasukkan ke dalam corong pemisah, dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi.

Ketiga, Reaksi Transesterifikasi, yaitu Reaksi transesterifikasi antara minyak limbah tepung ikan sardin (hasil reaksi esterifikasi) dengan konsentrasi larutan NaOH, dikelompokkan pada masing-masing (0,5% ; 1,0% ; 1,5%; dan 2,0%), sebelumnya dilarutkan dalam metanol pada suhu $70^{\circ}C$ selama 2 jam (pada sistem refluks), yaitu Lakukan proses *settling* untuk memisahkan biodiesel dan gliserol yang terbentuk, lama waktu *settling* tergantung pada masa pemisahan yang jelas antarkedua larutan polar dan nonpolar (biodiesel pada lapisan atas dan sabun/ gliserol kasar di lapisan bawah larutan). Proses pemisahan dilakukan selama ± 1 (satu) jam menggunakan corong pemisah, selanjutnya biodiesel yang terbentuk dicuci dengan aquades; Proses pencucian biodiesel dilakukan dengan cara memasukan aquades secukupnya ke dalam biodiesel yang ada dalam corong pemisah dengan tujuan untuk melarutkan sisa metanol, gliserol, dan sabun yang masih terikut setelah proses pemisahan. Pencucian dilakukan selama ± 3 (tiga) kali atau hingga aquades terlihat jernih; Penambahan Na_2SO_4 anhidrat bertujuan untuk menyerap kandungan air yang masih terdapat dalam biodiesel sehingga diperoleh biodiesel yang murni; dan Penyaringan biodiesel untuk memisahkan kotoran yang tercampur dalam biodiesel sehingga didapatkan biodiesel murni yang terpisah dari kotoran dan serbuk Na_2SO_4 anhidrat.

Faktor yang yang dicobakan sebagai sumber perlakuan yaitu variasi konsentrasi NaOH pada tahap reaksi transesterifikasi, masing-masing: 0,5% ; 1,0% ; 1,5% ; dan 2,0% dari total berat campuran minyak dan metanol (b/b).

Parameter Uji:

- a. Pengujian kadar asam lemak bebas (FFA, %) dari limbah minyak tepung ikan sardin menggunakan metode titrasi (Sudarmadji dkk, 1997), dengan formula seperti terlihat pada Persamaan 1.
Kandungan asam lemak bebas =

$$\frac{(a \times M \times 282 \times 100)}{(g \times 1.000)} \quad (\text{Persamaan 1})$$

dimana :

a : volume NaOH (mL)

M : Molaritas NaOH

g : berat sampel (gram)

282 : berat molekul asam oleat

- b. Pengujian persentase konversi metil ester (biofuel) dari limbah minyak tepung ikan sardine menggunakan metode $^1\text{H-NMR}$, mengikuti formula pada Persamaan 2 (Knothe, 2000).

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}} \quad (\text{Persamaan 2})$$

Keterangan:

C_{ME} = konversi metil ester (%)

I_{ME} = nilai integrasi puncak metil ester (%)

I_{TAG} = nilai integrasi puncak triasilgliserol (%)

Persentase masing-masing hasil reaksi transesterifikasi dihitung berdasarkan persentase spektra dari proton pada tipe ikatan gliserida dan spektra proton metil ester. Faktor 5 dan 9 adalah hasil dari fakta bahwa gliserol dalam trigliserida mempunyai 5 proton dan 3 metil ester yang dihasilkan dari 1 trigliserida mempunyai 9 proton (Knothe, 2000).

- c. Pengujian komposisi kimia biofuel limbah minyak tepung ikan dengan metode GC-MS.
Komposisi kimia (kualitatif) biofuel diuji pada kondisi operasi GC-MS sebagai berikut:

Temperatur injektor, °C	: 300
Tekanan gas pembawa, kPa	: 27,4
Laju alir total, mL. min. ⁻¹	: 60
Laju alir kolom mL. min. ⁻¹	: 0,5
Rasio split	: 113,1
Program temperatur kolom	: 120°C (distabilkan selama 5 menit), dinaikkan dengan laju 5°C min. ⁻¹ sampai dengan 280°C (ditahan sampai 13 menit).
Temperatur sumber ion, °C	: 250
Temperatur <i>interface</i> , °C	: 300
Rentang deteksi, m/z	: 33- 600

- d. Pengujian kualitas fisik (kerapatan spesifik, titik nyala, viskositas kinematik, kadar air, titik tuang, dan titik kabut) biofuel menggunakan metode Standar ASTM.

PEMBAHASAN**Kadar Asam Lemak Bebas (%)**

Hasil analisis kadar asam lemak bebas dari minyak limbah tepung ikan sardin sebesar 3,8%. Kadar asam lemak bebas bahan akan dijadikan sebagai acuan dalam pemilihan jenis dan konsentrasi katalis serta suhu reaksi yang tepat untuk memulai reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Menurut Yoeswono et al., (2007), minyak hewani yang ditransesterifikasi sebaiknya memiliki kandungan asam lemak bebas <1,0% agar reaksi pembentukan metil ester berlangsung dengan sempurna. Ma and Hanna (1999) menyatakan bahwa produksi rendemen biofuel sangat tergantung pada kadar asam lemak bebas bahan, dimana konversinya akan menurun sejalan dengan meningkatnya kadar asam lemak bebas.

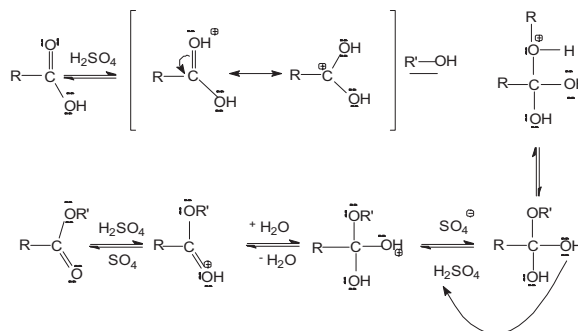
Menurut Freedman (1984) *cit.* Zappi (2003), beberapa faktor penting yang mempengaruhi kandungan rendemen dan konversi metil ester, diantaranya adalah kadar asam lemak bebas. Jenis minyak/lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi, seperti minyak hewan 5-30% dan minyak jelantah 2-7% dalam proses pengolahannya menjadi

biofuel, harus diberikan perlakuan reaksi esterifikasi dengan katalis asam (H_2SO_4) untuk menurunkan kadar asam lemak bebas sebelum dilanjutkan pada tahap reaksi transesterifikasi (Mastutik, 2006). Asam lemak bebas merupakan asam karboksilat yang belum teresterifikasi. Jika jumlah asam lemak bebas dalam minyak cukup besar (melebihi angka 1,0%), maka katalis yang ditambahkan pada reaksi transesterifikasi harus lebih banyak untuk mengimbangi kenaikan keasaman. Meskipun demikian, cara ini berdampak sampingan pada pembentukan sabun (reaksi penyabunan), yang mengakibatkan viskositas meningkat (pembentukan gel) sehingga menghambat pemisahan alkil ester dan gliserol.

Reaksi Esterifikasi

Persentase kandungan asam lemak bebas pada minyak tepung ikan sardin adalah 3,8% (cukup besar melebihi persyaratan maksimal 1,0%). Minyak tepung ikan sardin diesterifikasi asam lemaknya dengan methanol dengan perbandingan mol minyak dan methanol adalah 1:6, dengan asumsi berat molekul minyak adalah 860, maka berat metanol yang digunakan sebesar 11,2 gram. Pada tahap reaksi esterifikasi, minyak tepung ikan sardin dimasukkan dalam labu leher tiga, dipanaskan hingga mencapai suhu stabil $70^\circ C$ dengan tujuan untuk menghilangkan kadar air tahanan. Katalis asam sulfat sebesar 1,0% dari berat total minyak dan metanol, dicampurkan dalam methanol, kemudian dituangkan ke dalam minyak pada sistem refluks (dilakukan sebanyak empat kali). Reaksi dipertahankan konstan pada suhu $70^\circ C$ selama 2 jam, dengan kondisi sistem pengadukan yang stabil (Gambar 1). Minyak hasil reaksi esterifikasi yang berbentuk cair, dipisahkan dari kotoran (padatan) untuk selanjutnya dilakukan reaksi transesterifikasi. Mekanisme reaksi esterifikasi terdiri dari beberapa tahap, yaitu Transfer proton dari katalis asam ke atom oksigen karbonil sehingga meningkatkan elektrofilitas dari

atom karbon karbonil, Atom karbon karbonil diserang oleh atom oksigen dari alkohol yang bersifat nukleofilik sehingga terbentuk ion oksonium, Terjadi pelepasan proton dari gugus hidroksil alkohol menghasilkan kompleks teraktivasi, dan Protonasi terhadap salah satu gugus hidroksil yang diikuti oleh pelepasan molekul air menghasilkan ester.



Gambar 1. Mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam sulfat
(Sumber: Fessenden and Fessenden, 1995)

Hidayat (2007), konversi biodiesel dari minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi harus dilakukan dengan reaksi terkatalisis asam/ H_2SO_4 (esterifikasi), dilanjutkan dengan reaksi terkatalisis basa (transesterifikasi). Reaksi esterifikasi bertujuan untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi ester sampai jumlah asam lemak di bawah standar, dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi (tahap 1 dan 2) untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dengan katalis basa tanpa terbentuk sabun. Semakin kecil kadar asam lemak bebas, maka sabun yang terbentuk (reaksi saponifikasi) makin kecil, sedangkan metil ester makin besar.

Faktor penting yang dapat mempengaruhi reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah penggunaan metanol yang berlebih agar air yang terbentuk dari reaksi dapat diserap oleh metanol sehingga tidak menghalangi jalannya reaksi perubahan asam lemak bebas menjadi metil ester (Soerawidjaja, 2006). Dimungkinkan terjadi kompetisi dari metanol dalam reaksi esterifikasi sebagai reaktan maupun sebagai

pelarut. Metanol juga berperan sebagai pelarut protik yang dapat menyeimbangkan anion yang terbentuk dari katalis setelah melepaskan proton, sehingga metanol yang terlibat akan berkurang dari seharusnya dan mengakibatkan reaksi esterifikasi menjadi tidak optimal dan asam lemak bebas yang ada dalam limbah minyak ikan tidak seluruhnya teresterkan.

Reaksi esterifikasi dengan katalis H_2SO_4 1,0% dapat mengoptimalkan produksi metil ester karena adanya proton (H^+) yang dimiliki H_2SO_4 , serta lebih mudah melepaskan proton karena terionisasi sempurna ($\alpha = 1$). Keunggulan dari penggunaan katalis asam dibandingkan dengan katalis basa adalah tetap efektif selama reaksi berlangsung dalam minyak yang masih memiliki kandungan asam lemak bebas, tetapi memiliki kekurangan pada saat pemisahan produk hasil reaksi (Oktakarno, 2008). Yusufa (2008) dalam penelitiannya menggunakan katalis H-Zeolit untuk mengatasi kekurangan yang terdapat pada katalis asam sulfat, tetapi tetap melakukan reaksi esterifikasi dengan katalis asam sulfat sebagai pembanding.

Pada reaksi esterifikasi, harus senantiasa dipertahankan kestabilan suhu dan pengadukan dengan pengaduk magnet (*magnetic stirrer*) pada sistem refluks. Sistem refluks juga berfungsi untuk mengatasi kehilangan pereaksi metanol karena titik didih metanol adalah 65°C (Soerawidjaja, 2006). Bola-bola pendingin yang terdapat pada sistem refluks harus senantiasa dalam kondisi "tidak panas", sehingga dalam mekanisme "air masuk dan keluar sistem" dari ember yang berisikan air harus ditambahkan es curah, serta untuk penghematan air digunakan alat bantu pompa. Sistem ini sangat berpengaruh dengan produk yang terbentuk, yang mengakibatkan tidak samanya hasil yang diperoleh dari tiap tahap reaksi esterifikasi.

Reaksi Transesterifikasi (Rendemen Biofuel)

Reaksi transesterifikasi adalah reaksi antara ester dengan alkohol yang menghasilkan ester dan alkohol baru. Reaksi

transesterifikasi disebut juga reaksi alkoholisis dari ester karena reaksi tersebut disertai dengan pertukaran bagian alkohol dari suatu ester. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester pada minyak tepung ikan sardin dilakukan dengan perlakuan perbandingan mol minyak ikan dan mol metanol 1:6, dengan penambahan konsentrasi katalis NaOH 0,5%, 1,0%, 1,5%, dan 2,0% dari berat total minyak dan metanol. Reaksi dipertahankan konstan pada suhu 70°C selama 2 jam, dengan kondisi sistem pengadukan yang stabil menggunakan *magnetic stirrer*.

Berdasarkan hasil analisis (Tabel 1), diketahui bahwa konsentrasi katalis NaOH 1,5% adalah perlakuan yang terbaik dibandingkan konsentrasi NaOH 0,5%; 1,0%; dan 2,0% pada reaksi transesterifikasi karena menghasilkan rendemen (%) metil ester tertinggi (80,96%). Konsentrasi katalis NaOH 0,5%, dan 1,0% menghasilkan rendemen metil ester dalam jumlah cukup besar, masing-masing: 54,50% dan 66,30%, namun lebih rendah dibandingkan dengan konsentrasi katalis NaOH 1,5%. Konsentrasi katalis NaOH 2,0% sama sekali tidak menghasilkan metil ester karena seluruh minyak berubah menjadi sabun (dominan reaksi saponifikasi dibandingkan reaksi transesterifikasi). Hal ini disebabkan jumlah katalis basa (NaOH) yang diberikan sangat berlebih, dan pada kondisi reaksi saponifikasi, air yang terbentuk bereaksi dengan katalis sehingga jumlahnya menjadi berkurang (Mastutik, 2006).

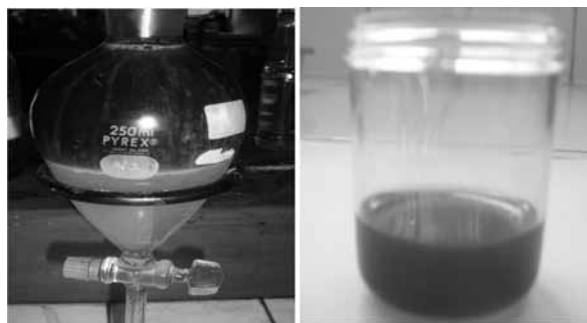
Peningkatan jumlah alkohol secara berlebih dapat meminimalkan jumlah katalis yang dibutuhkan, namun kekurangan yang ditimbulkan dari alkohol yang berlebihan ini adalah saat pemisahan ester dan gliserol, terutama untuk molekul alkohol yang lebih besar. Proses pemisahan dilakukan dengan penambahan air, dimana air akan menarik gliserol dari fasa ester. Fasa yang berada di lapisan bawah merupakan campuran sabun, gliserol, dan air. Hasil yang tampak dari reaksi transesterifikasi terbentuk tiga lapisan, yaitu metil ester (biodiesel) pada lapisan atas,

gliserol pada lapisan tengah, dan sabun pada lapisan bawah (Gambar 2a). Pemisahan metil ester dari produk samping lainnya dilakukan dalam corong pisah, untuk mendapatkan biodiesel murni (Gambar 2b).

Yoeswono (2007), mengatakan bahwa penggunaan katalis basa/alkali harus seminimal mungkin, karena jumlah sabun (reaksi saponifikasi) akan meningkat dengan semakin bertambahnya jumlah katalis yang ditambahkan. Saponifikasi/penyabunan (hidrolisa basa) adalah reaksi hidrolisis suatu ester yang terjadi bolak-bali/dua arah (reaksi ireversibel).

Tabel 1. Hubungan konsentrasi katalis NaOH dengan pembentukan rendemen biofuel

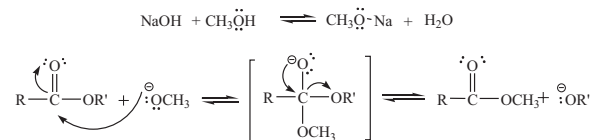
No	Konsentrasi Katalis (%)	Rendemen Biofuel (%)
1	0,5	54,50
2	1,0	66,30
3	1,5	80,96
4	2,0	0,00



Gambar 2. Hasil reaksi transesterifikasi (3 lapisan zat) dan (b) hasil metil ester dari minyak tepung ikan sardin

Reaksi transesterifikasi berlangsung bolak-balik, dimana salah satu reaktan (metanol) harus dibuat berlebih agar diperoleh hasil yang optimal. Metanol yang berlebihan dapat meningkatkan hasil konversi metil ester secara optimal (Fessenden and Fessenden, 1995). Reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa golongan logam alkali alkoksida dari alkohol. Gugus alkoksida (:OR) berperan sebagai nukleofil pada reaksi transesterifikasi. Reaksi

pembentukan ester dalam kondisi basa suatu ester dengan ion alkoksida adalah reaksi substitusi nukleofilik melalui pembentukan intermediet tetrahedral (Gambar 3).



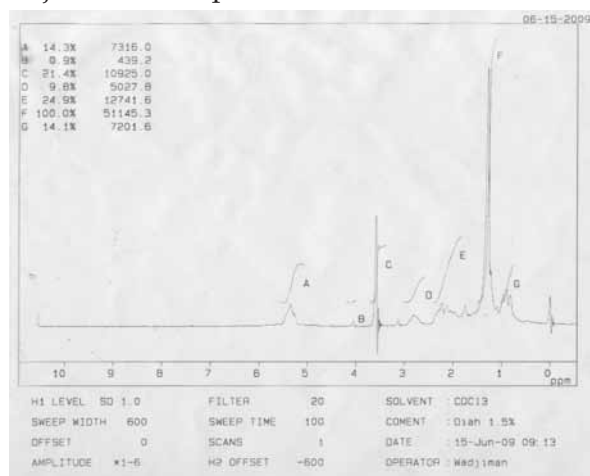
Gambar 3. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa NaOH
(Sumber: Fessenden and Fessenden, 1995)

Hubungan Konsentrasi Katalis NaOH terhadap Konversi Metil Ester (Biofuel)

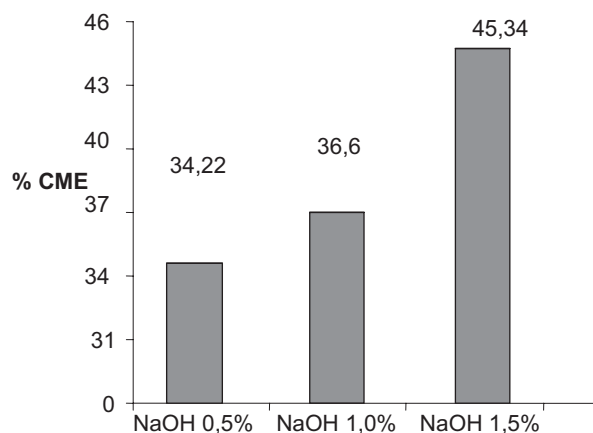
Biofuel minyak tepung ikan sardin dari hasil konversi dengan reaksi transesterifikasi, dianalisis secara kuantitatif melalui perhitungan berbasis spektra ^1H -NMR (Gambar 4). Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya perbedaan spektra. Biodiesel yang dihasilkan memberikan spektra pada daerah 3,7 ppm merupakan puncak metoksi dari metil ester, sedangkan puncak dari gliserol di tunjukkan pada daerah 5-6 ppm (Knothe, 2000). Konversi (%) metil ester hasil transesterifikasi dari limbah minyak tepung ikan sardin dihitung berdasarkan persentase spektra dari proton pada tipe ikatan gliserida dan spektra proton metil ester. Persentase dari puncak-puncak tersebut digunakan sebagai acuan dalam menentukan konversi biodiesel (Yusufa, 2008).

Nilai integrasi puncak metil ester yang dipakai dalam perhitungan terletak pada daerah 3,7 ppm, sedangkan nilai integrasi puncak triasilgliserol terletak pada daerah 5-6 ppm. Hasil perhitungan pada konsentrasi katalis NaOH 1,5% dari spektra seperti yang terlihat pada Gambar 4. Nilai integrasi puncak metil ester adalah 10925 dan triasilgliserol adalah 7316, maka nilai konversi metil ester sebesar 45,34%. Berdasarkan hasil perhitungan dengan spektroskopi ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR), terlihat bahwa makin meningkat konsentrasi katalis

NaOH (konsentrasi 0,5% - 1,5%), makin besar konversi metil ester yang dihasilkan (Gambar 5). Menurut Balabuana (2009), pembuatan metil ester dari ekstraksi minyak ikan lele dumbo dengan perbandingan mol minyak dan metanol 1:6 pada reaksi transesterifikasi dengan konsentrasi katalis NaOH 1,0%, menghasilkan konversi metil ester yang relatif kecil (10,33%). Hal sejalan dengan perolehan rendemen (%) metil ester (lihat Tabel 1), dimana kondisi optimal tercapai pada konsentrasi katalis NaOH 1,5% (80,96%), dan menurun drastis mencapai titik nol pada konsentrasi 2,0% karena dominan terjadi reaksi saponifikasi.



Gambar 4. Kromatogram biodiesel hasil reaksi transesterifikasi yang menggunakan katalis NaOH 1,5%



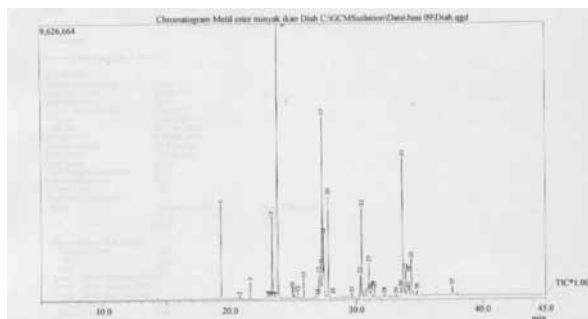
Gambar 5. Pengaruh konsentrasi katalis NaOH pada reaksi transesterifikasi terhadap konversi biodiesel

Analisis Komposisi Kimia Metil Ester dengan Metode GC-MS

Metode pengujian GC-MS dilakukan untuk mengetahui komposisi jenis asam lemak penyusun metil ester dari limbah minyak tepung ikan sardin hasil reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Darnoko and Cheryan (2000), menyatakan deteksi jenis asam lemak dan trigliserida dalam biofuel menggunakan metode kromatografi gas (*gas chromatography* = GC), dilanjutkan dengan analisis spektrometer massa (*mass spectroscopy* = MS). Metode GC dilakukan untuk tujuan pemisahan, kuantifikasi, dan analisis asam lemak dengan terlebih dahulu dibuat turunan asam lemaknya, serta analisis MS untuk menentukan fragmentasi asam lemak jenuh dan tak jenuh, serta letak ikatan rangkap jenis asam lemak.

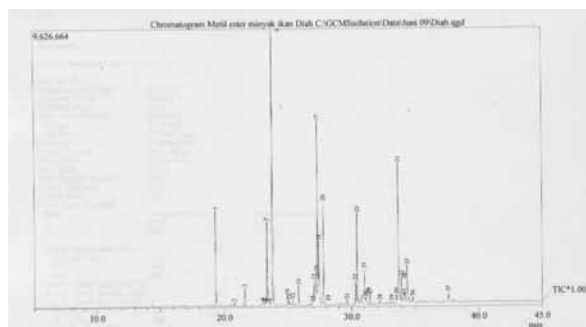
Analisis dengan metode GC-MS dilakukan terhadap metil ester hasil reaksi transesterifikasi dari konversi terbesar (konsentrasi NaOH 1,5%). Berdasarkan hasil analisis, terlihat bahwa jumlah dan jenis ester hasil esterifikasi yang masing-masing terpisah sempurna menghasilkan puncak-puncak dengan waktu retensi yang berbeda (Gambar 6). Jenis ester rantai pendek bersifat polar daripada ester rantai panjang. Hukum *like dissolve like ester* menyatakan bahwa jenis ester dengan rantai yang lebih panjang akan tertahan dalam kolom, sedangkan ester rantai pendek akan lolos bersama fasa gerak keluar dari kolom. Rantai pendek polar akan lebih awal muncul daripada rantai panjang non polar. Asam lemak mempunyai gugus karboksilat tunggal dan rantai hidrokarbon non-polar, menyebabkan lemak tidak larut dalam air (Fessenden and Fessenden, 1995). Asam-asam lemak merupakan komponen utama dari lemak karena hampir 95-96% berat molekul lemak terdiri dari asam lemak yang pada umumnya merupakan rantai karbon panjang dan lurus. Lemak yang umum digunakan sebagai bahan dasar pembuatan biofuel merupakan trigliserida yang mengandung asam palmitat, stearat, dan oleat (Zappi dkk, 2003).

DIAH PROBO NINGTYAS, SITI ARI BUDHIYANTI, LATIF SAHUBAWA ❖ PENGARUH KATALIS BASA (NaOH) PADA TAHAP REAKSI TRANSESTERIFIKASI TERHADAP KUALITAS BIOFUEL DARI ...



Gambar 6. Kromatogram campuran metil ester hasil reaksi transesterifikasi yang menggunakan katalis NaOH 1,5%

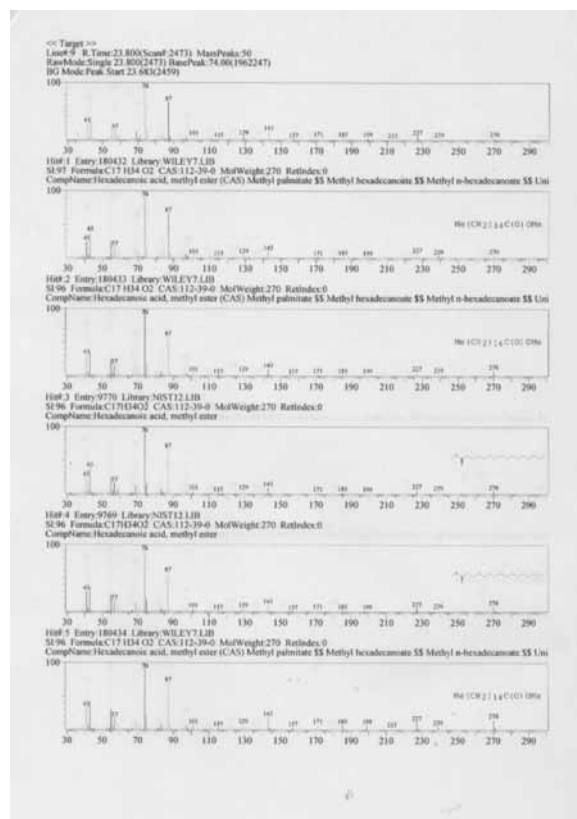
Kromatogram hasil analisis GC-MS menunjukkan adanya 7 puncak yang terdeteksi sebagai metil ester asam lemak, dimana terdapat 3 puncak yang mencapai target tertinggi dibandingkan puncak lainnya. Puncak yang terdeteksi yaitu: (1) puncak garis 9 yang merupakan **metil palmitat** dengan luas area 20,31% ; (2) puncak garis 17 adalah **metil oleat** dengan luas area 13,93% ; dan (3) puncak garis 31 adalah **metil eicosa** dengan luas area 10,80% (Gambar 7). Imaduddin (2008), menyatakana bahwa biodiesel dari minyak sawit memiliki jenis asam lemak terbesar adalah asam palmitat dengan luas area 39,79%.



Gambar 7. Kromatogram GC-MS transesterifikasi perlakuan NaOH 1,5%

Jenis metil yang utama dari ester adalah metil ester yang mempunyai potensi ekonomi sebagai bahan bakar mesin disel. Metil palmitat sebagai komponen utama pembentuk biofuel minyak tepung ikan sardin mempunyai rumus molekul $C_{17}H_{34}O_2$,

metil oleat ($C_{19}H_{36}O_2$), dan metil eicosa ($C_{21}H_{32}O_2$). Metil palmitat mempunyai rantai karbon paling pendek, sehingga puncaknya muncul lebih awal daripada metil oleat dan metil eicosa. Menurut Gultom (2001), asam palmitat merupakan asam lemak jenuh terpenting, sedangkan asam oleat yang berisi satu ikatan rangkap merupakan asam lemak tak jenuh terpenting. Biofuel yang mengandung asam lemak jenuh tinggi merupakan metil ester yang tahan terhadap oksidasi dari udara, dan mempunyai bilangan oktan yang tinggi. Spektra massa metil palmitat seperti terlihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Spektra massa metil palmitat

Karakteristik Fisik Biofuel

Parameter mutu fisik biofuel dari minyak tepung ikan sardin yang diteliti, yakni kerapatan spesifik, titik nyala, viskositas kinematik, kadar air, titik tuang, dan titik kabut disesuaikan dengan Standar

Nasional Indonesia (SNI), standar ASTM D 6751 biofuel, dan Minyak Solar 48 yang dikeluarkan Dirjen Migas dengan tujuan untuk melihat persyaratan peruntukannya. Uji ASTM menggunakan sampel biofuel sebanyak 200 ml dari hasil reaksi transesterifikasi terbaik dari perlakuan konsentrasi katalis NaOH 1,5% (memiliki persentase konversi biofuel tertinggi dari hasil uji $^1\text{H-NMR}$). Hasil analisis karakteristik fisik biofuel dan perbandingannya dengan standar mutu dapat dilihat pada Tabel 2.

Berdasarkan hasil analisis, terlihat bahwa nilai Kerapatan Spesifik yang dihasilkan telah memenuhi spesifikasi standar minyak diesel dengan Titik Nyala sebesar 180°C , telah memenuhi spesifikasi standar mutu biofuel, bahkan cenderung lebih tinggi dari ketiga standar rujukan. Karakteristik ini merupakan keunggulan sifat biofuel dalam kaitan dengan keamanan dan keselamatan dari setiap jenis bahan bakar pada saat penyimpanan atau distribusi. Nilai viskositas kinematis yang dihasilkan sebesar 4,1133, juga telah memenuhi spesifikasi standar mutu biofuel (SNI, ASTM, dan minyak solar). Menurut Imaduddin (2008), nilai viskositas sangat tergantung pada tingkat persentase konversi biofuel.

Kandungan air biofuel diharapkan dalam jumlah minimal dan atau bahkan tidak terdeteksi karena dapat mengganggu optimasi pembakaran bahan bakar pada mesin, serta menjadi media yang baik untuk pertumbuhan mikroorganisme. Kadar air biofuel dari limbah minyak tepung ikan sardin memberikan hasil *trace*, artinya kandungan air sangat sedikit hingga tidak ada. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi pembentukan metil ester berlangsung dengan sempurna. Keberadaan molekul air dalam rendemen biofuel sejak awal reaksi memang sangat tidak diharapkan karena dapat mengganggu proses reaksi pembentukan/konversi biofuel pada tahap reaksi transesterifikasi.

Nilai titik tuang yang rendah merupakan keunggulan lain dari biofuel, artinya biofuel yang dihasilkan tidak mudah membeku pada kondisi suhu rendah (saat musim dingin atau salju), kondisi mesin tidak dihidupkan dalam waktu relatif lama, dan atau saat penyimpanan. Pada spesifikasi Minyak Solar 48, titik tuang dibatasi maksimum 18°C , artinya mutu biofuel yang dihasilkan dari perlakuan katalis NaOH 1,5% telah memenuhi syarat mutu biofuel.

Tabel 2. Hasil uji sifat fisik biofuel minyak tepung ikan sardin & perbandingannya (standar mutu)

No	Sifat fisik	Biofuel Minyak Tepung Ikan Sardin	SNI Biodiesel ¹⁾		SNI Minyak Solar 48 ²⁾		Standar ASTM Biofuel D 6751 (B100) ³⁾	
			Min	Maks	Min	Maks	Min	Maks
1	Kerapatan spesifik 60/60°F	0,8885	0,850	0,890	0,820	0,870	0,840	0,9
2	Titik nyala °C	180	100	-	60	-	130	-
3	Viskositas Kinematik 40°C, cSt	4,1133	2,3	6	1,6	5,8	4,5	7
4	Kadar air % (v/v)	Trace	-	0,05	-	0,05	-	0,05
5	Titik tuang °C	3	-15	13	-	18	-	-
6	Titik kabut °C	6	-	18	-	-	-	-

Keterangan

¹⁾ = SNI Biodiesel 04-7182-2006

²⁾ = SNI Minyak Solar 48

³⁾ = Standar ASTM Biodiesel D.6751 (B100)

SIMPULAN

Kadar asam lemak bebas dari minyak tepung ikan sardin sebesar 2,3% (cukup tinggi), sehingga harus dilakukan reaksi esterifikasi untuk mengurangi kadarnya sampai batas minimum. Peningkatan konsentrasi katalis NaOH 0,5% ; 1,0% ; 1,5% (terkecuali 2,0%) dalam reaksi transesterifikasi berkorelasi positif terhadap peningkatan persentase rendemen biofuel berturut-turut: 54,50% ; 66,30% ; & 80,96%, serta persentase konversi biofuel, berturut-turut: 34,22% ; 36,6% ; 45,34%, sedangkan untuk konsentrasi 2,0% tidak terbentuk biofuel karena proses konversi didominasi oleh reaksi saponifikasi (penyabunan). Komposisi jenis asam lemak penyusun biofuel berturut-turut: metil palmitat (20,31%) ; metil oleat (13,93%) ; dan metil eikosa (10,80%). Karakter fisik biofuel limbah minyak tepung ikan sardin dengan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis NaOH 1,5% memenuhi kualifikasi SNI Biodiesel 04-7182-2006, SNI Minyak Solar 48, dan Standar ASTM Biodiesel D.6751 (B100).

Selanjutnya harus dilakukan uji kadar air (termasuk asam lemak bebas) dari bahan baku biofuel pada tahap awal sebelum proses reaksi esterifikasi. Diperlukan penelitian lanjutan mengenai optimasi pembentukan biofuel dengan perlakuan variasi temperatur, jenis katalis, waktu reaksi, serta reaksi transesterifikasi bertahap (tahap 1 dan 2) untuk mendapatkan rendemen serta konversi biofuel (metil ester) dalam jumlah besar dan berkualitas baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2003, Annual Book of ASTM Standards, 5, 05.01, ASTM International, West Conshohocken.
- Anonim, 2005, Standar Syarat Mutu Biodiesel, Direktorat Jendral Listrik dan Pemanfaatan Energi Departemen Pertambangan dan Energi < <http://www.bsn.or.id>>. Diakses tanggal 1 Juni 2009.
- Anonim, 2007, All About Biofuels: Biodiesel <<http://dwienergi.blogspot.com>>, Diakses tanggal 11 April 2009.
- Anonim, 2008, *Membangun Pabrik Biodiesel Skala Kecil*, Buku Paket, Penerbit Penebar Swadaya, Jakarta.
- Balabuana, G.B, 2009, *Pembuatan Biodiesel dari Ikan Lele Dumbo (Clarias gariepinus)*, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Skripsi.
- Darnoko, D. and M. Cheryan, 2000, *Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor*, JAOCS 77, 1263-1267.
- Fessenden, J.R and S.J. Fessenden, 1986, *Kimia Organik Edisi Ketiga*, Buku Paket, Penerbit Erlangga Jakarta.
- Gultom, T, 2001, *Individual Textbook Biokimia*, Jurusan Pendidikan Kimia Fakultas MIPA Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta.
- Imaduddin, M, 2008, *Pengaruh Penggunaan Abu Tandan Kosong Sawit sebagai Katalis Basa pada Proses Transesterifikasi Minyak Sawit*, Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Skripsi.
- Irawan, G, 2006, *Prospek Biodiesel Cerah.*, www.sinarharapan.com/oto.html, Diakses tanggal 24 Mei 2009.
- Knothe, G, 2000, *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, JAOCS. 77, J 9483, 489-493.
- Ma, F and M. A. Hanna, 1999, *Biodiesel Production: a Review*, Bioresources, Technol 70: 1-15.
- Mastutik, D, 2006, *Transesterifikasi Minyak Jelantah Kelapa Sawit menjadi Biodiesel Menggunakan Zeolit-Y melalui Proses Esterifikasi*, Jurusan Kimia Fakultas

- MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Tesis.
- Soerawidjaja, T.H, 2006, Minyak-Lemak dan Produk-Produk Kimia Lain dari Kelapa, *Handout* Kuliah Proses Industri Kimia, Program Studi Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung.
- Yoeswono, Triyono, dan I. Tahir, 2007, *The Use of Ash of Palm Empty Fruits Bunches as a Source of K_2CO_3 Catalyst for Synthesis of Biodiesel from Coconut Oil with Methanol*. Proceeding International Conference of Chemical Science, Yogyakarta, Indonesia.
- Yulianti, N, 2002, *Pembuatan Biodiesel-oil dari Minyak Kelapa*. Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Laporan Penelitian.
- Yusufa, N, 2008, *Sintesis Biodiesel Lemak Sapi Melalui Reaksi Esterifikasi dengan Katalis H-Zeolit, Dilanjutkan Reaksi Transesterifikasi Berkatalis NaOH*. Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta, Skripsi.
- Zappi, M., M. Hernandez, D. Spark, J. Horne, and M. Brough, 2003, A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry, MSU Environmental Technology Research and Applications Laboratory Dave C. Swalm School of Chemical Engineering Mississippi State University, Mississippi.